云南植物研究 1989；11（4）：453—460
Acta Botanica Yunnanica

拟螺距翠雀花中的新二萜生物碱

魏孝义* 陈泗英 韦璧瑜** 周俊
（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 从拟螺距翠雀花的根中分离、鉴定了六个二萜生物碱成分，其中三个为已知成分，分别为methyllycaconitine（1）、ajacine（2）和delsemine（3）；另三个为新二萜生物碱，分别命名为螺翠碱甲(bulleyanitine A)、螺翠碱乙(bulleyanitine B)和螺翠碱丙(bulleyanitine C)，经MS、IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR及DEPT等光谱的解析证明其化学结构分别为（4）、（5）、（6）。
关键词 翠雀属；拟螺距翠雀花；二萜生物碱；螺翠碱甲；螺翠碱乙；螺翠碱丙

拟螺距翠雀花（*Delphinium bulleyanum* Forrest ex Diels)系毛茛科翠雀属植物，分布于云南丽江、中甸和德钦一带[1]。我们就其根中的二萜生物碱进行了化学研究，共分离鉴定了六个成分，其中三个为已知化合物：methyllycaconitine（1）、ajacine（2）和delsemine（3）；另三个为新二萜生物碱，分别命名为螺翠碱甲（bulleyanitine A)、螺翠碱乙（bulleyanitine B）和螺翠碱丙(bulleyanitine C)，其化学结构分别鉴定为（4）、（5）、（6）。其中（5）和（6）为首次得自天然界的氮去烷基内酰胺C_{19}型二萜生物碱成分。

螺翠碱甲（4）为无定形粉末，$[\alpha]_D^{18}+57.2°$（C，0.37,丙酮），分子量669，分子式$C_{35}H_{47}N_3O_{10}$。其红外光谱示有羟基(3600—3200 cm^{-1})、羰基(1715—1640 cm^{-1})、邻位取代的苯核（1600、1580、1520、755 cm^{-1}）。核磁共振氢谱示有4个甲氧基（δ 3.30、3.43，各3H，s；3.36，6H，s），无氮乙基质子讯号，但在δ7.54有一1H宽的单峰，为甲亚胺(－N＝C—H)质子讯号[2]，说明19位碳与氮形成了C＝N，由于C_{19}—H与C_{17}—H有远程偶合（J ≈1Hz），所以呈宽的单峰，δ7.21和7.58（各1H，t，J＝7Hz)、8.0和8.67（各1H，d，J＝7Hz）、11.0（1H，b.s，D_2O交换时消失），示有一氮酰基取代的邻胺基苯甲酰基，由于该酰胺氢与苯环上邻位取代的甲酰基氧形成氢键，因而向低场位移至δ11.0。δ5.56和6.18（各1H，b.s，D_2O交换时消失），为酰胺氢讯号；δ1.26(3H，d，J＝6Hz)，为$CHCH_3$甲基氢讯号，由此推得氮取代邻胺基苯甲酰基的侧链为$COCH_2CH(CH_3)CONH_2$[3]，由于在δ1.30—1.35无$COCH(CH_3)CH_2CONH_2$的甲基氢讯号，说明只有这一种侧链而无其异构体[3]。δ0.8左右无特征的叔甲基讯号，示18位为含氧取代[4]，δ3.83、3.90(2H，AB，C_{18}—2H）峰示氮取代邻胺基苯甲酰基在18位碳上。^{13}C NMR（表1）示有35个峰，与delsemine (6B)[3]比

1988-08-22收稿

* 本所植物化学专业86级硕士学位研究生。

** 中国科学院华南植物研究所资源室。

较，氮取代邻胺基苯甲酰基完全吻合；不同的是无氮乙基的^{13}C讯号，C_{19}，由δ52.5(t)向低场移至163.9（d），C_4由δ37.6(s)移至43.4(s)，C_2和C_3分别向高场移至20.9(t)和25.0(t)[1)]，这些数据与anhuidelphinine〔5〕一致，说明C_{19}与N形成了C＝N，受其影响，C_4移向低场，C_2和C_3因处于碳氮双键的屏蔽区而移向高场。综上所述，螺翠碱甲的结构为（4）。

螺翠碱乙（5）和螺翠碱丙（6）以混合物形式得到[2)]。该混合物为无定形粉末，$[\alpha]_D^{18}+34.9$（C，0.56丙酮），质谱（见实验部分）和元素分析示其分子量为685，分子式为$C_{35}H_{47}N_3O_{11}$。红外光谱和紫外光谱与碱甲（4）很相似。质谱示氮取代邻胺基苯甲酰基的碎片峰与碱甲相同，而其他主要碎片峰与碱甲相应的碎片峰比较，m/z多16个质量单位，说明其骨架上比碱甲多一个氧原子。^{1}H NMR与碱甲相比，未出现δ7.54的甲亚胺质子讯号，而在δ6.95有一1H的宽单峰，重水交换时消失，说明骨架上可能具有—NH—CO—基团。^{13}C NMR与文献〔3〕报道的delsemine（6）比较，19位碳的^{13}C讯号由δ52.5的三重峰变为δ172.8的单峰，4位碳向低场位移至47.1(s)，17位碳向高场移至59.2(d)，说明19位碳形成了C＝O，即与去烷基的氮形成了内酰胺。^{1}H NMR的δ6.11和6.14(共1H，b.s)、6.51和6.55(共1H、b.s)、11.0和11.1（共1H，b.s）三个氢讯号在重水交换时消失，为酰胺氢讯号，δ1.25和1.31（共3H，d，J＝6Hz）为$CHCH_3$的甲基氢讯号，示氮取代邻胺基苯甲酰基的侧链为一对异构体的混合物〔3〕；^{13}C NMR（表1）和DEPT示共有41个峰，其中δ141.4(s)和141.7(s)、173.9(s)和170.8(s)、18.0(q)和17.8(q)、39.4(d)和26.6(d)、39.2(t)和42.0(t)示其氮取代邻胺基苯甲酰基的侧链是与文献〔3〕报道的delsemine（6）相同的一对异构体的混合物。δ173.9、39.4、18.0、39.2和174.8的^{13}C讯号及δ1.31的甲基氢讯号证明有一侧链的结构与文献〔3〕中的delsemine(6A)及本文报道的delsemine(3)的侧链相同；而δ170.8、42.0、36.5、17.8、178.1及δ1.25的质子讯号示另一侧链内的结构与delsemine(6B)〔3〕和碱甲的相同。从而由该混合物的光谱数据鉴定螺翠碱乙和螺翠碱丙的结构分别为(5)和（6）。

为了进一步证明螺翠碱乙（5）和螺翠碱丙（6）的结构，我们将螺翠碱乙和螺翠碱丙的混合物进行皂化，皂化生成的胺醇类产物是一新二萜生物碱单体，命名为螺翠宁(bulleyanine)。质谱和元素分析示其分子量为453、分子式为$C_{23}H_{35}NO_8$。红外光谱在3450 cm^{-1}的宽吸收峰示有羟基，1650 cm^{-1}的强峰示有酰胺基。核磁共振氢谱示有4个甲氧基（δ3.25、3.34、3.42和3.45，各3H，s）。δ3.65（1H，t，J＝4.5 Hz，C_{14}—βH）的讯号示14位为α甲氧基取代，δ4.0（1H，s，C_6—αH）的讯号示6位有β甲氧基取代，由于该类生物碱皆具有16位β甲氧基取代〔7〕，因而16位有一甲氧基；质谱给出了稳定的分子离子峰，M^+-31的碎片峰相对较弱，而M^+-15的碎片峰为基峰，表明1位具有β甲氧基取代〔8〕。核磁共振氢谱中无氮乙基质子讯号，而在δ6.53（1H,

1）我们认为文献〔5〕对C(2)和C(3)化学位移的归属（δ25.4归属C(2)，δ21.8归属C(3)不妥，因为C(2)和C(3)均处C＝N的屏蔽区，都应向高场移。

2）据文献〔6〕报道，该类混合物可能在分离过程中由于氨水的存在而由甲基丁二酰亚胺环裂解所形成的一对异构体。我们曾试用了各种方法未能将其分离。

b.s，D_2O交换时消失）有一酰胺氢讯号，只能是19位碳形成C = O。δ 4.14、4.17 (2H，AB)为18位碳羟基取代时的皆质子讯号。质谱中 M^+-30的碎片峰（为18位羟基氢通过McLafferty重排转移到19位羰基氧上所生成）很强，也为上面的结论提供了一个证据。核磁共振碳谱共有22个峰，其中14和16位碳的 ^{13}C 讯号重叠，除无氮取代邻胺基苯甲酰基外，其它各位的 ^{13}C 讯号碱乙、碱丙相吻合。综上所述，螺翠宁的结构为(7)。由此也进一步证实了碱乙和碱丙的结构。

2 R=—NH—CO—CH_3

3 R= —NH—C(=O)—CH(CH_3)—CH_2—C(=O)—NH_2

4

5 R=

6 R=

7 R= H

实 验 部 分

实验所用植物样品采自云南丽江，红外光谱用IR-450型分光光度计（KBr压片）测定。质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定，用20eV的电子轰击源。核磁共振除（1）和（2）用Brucker WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定外，其它样品均用Brucker AM-400超导核磁共振仪测定，$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标。薄层层析用硅胶G和硅胶GF_{254}硬板，展开剂用氯仿-丙酮-甲醇（v/v：4:1:1），改良碘化铋钾试剂显色。

1.生物碱的提取分离

拟螺距翠雀花根粉4kg，用95%乙醇冷浸三次，每次3—4天，滤去残渣，蒸去溶剂后的总提取物用3000ml 2% H_2SO_4水溶解，滤去不溶物，酸水溶液用1500ml石油醚脱脂，然后用氨水碱化至pH 9—10，用氯仿萃取（500ml×4），无水硫酸钠干燥后蒸去氯仿，得到总碱50g（得率为1.25%）。

总碱50g，经用硅胶（70—100目）柱层析，氯仿-甲醇梯度洗脱得到三个部分：A（4g）、B（30g）、和C（6g）。A部分经两次硅胶（200—300目）柱层析，氯仿-甲醇（95:5）洗脱，得到methyllycaconitine（800mg）和ajacine(200mg)。B部分经硅胶（200—300目）柱层析，用氯仿-甲醇（9:1）洗脱，合并后的各部分再用氧化铝（70—300目）柱层析，用石油醚-丙酮-甲醇（8:2:0.5）洗脱，再经薄层制备层析纯化处理，得到纯的delsemine(460mg)、螺翠碱甲(300mg)及螺翠碱乙和螺翠碱丙的混合物(500mg)

2.螺翠碱甲（4）的鉴定

螺翠碱甲（bulleyanitine A）为无定形粉末，$[\alpha]_D^{18}+57.2°$（C，0.37，丙酮）。UV $\lambda_{max}^{EtOH}(\varepsilon)$；311($5.23\times10^3$)、253（$1.36\times10^4$）、224（$2.5\times10^4$）。MS(m/z)：669（$M^+$，0.1）、652($M^+$-17，4）、638($M^+$-31，3）、556($M^+$-甲基丁二酰亚胺，30）、437（$M^+$-$OCC_6H_4NHCOCH(CH_3)CH_2CONH_2$+1，20）、406($M^+$-31-$OCC_6H_4NHCOCH(CH_3)CH_2CONH_2$+1，100）、188（N-苯取代甲基丁二酰亚胺，15）。IR(cm^{-1})：3450—3300(OH和NH)、1715—1650(C=O)、1600、1580、1520、1250、1080、755。^1H NMR(δ)：1.25(3H，d，J=6Hz，$CHCH_3$)，3.18、3.36、3.36和3.42（各3H，s，4×OCH_3），3.68(1H，t，J=4.5 Hz，C_{14}—βH)，3.83和3.90(2H，AB，C_{18}-2H)，5.56和6.18（各1H，b.s，CO—NH_2)，7.21和7.58（各1H，t，J=7Hz，Ar-2H)，8.0和8.67（各1H，d，J=7Hz，Ar-2H)，7.54（1H，b.s，J≈1Hz，HC=N)，11.0(1H，b.s，NH—CO)。^{13}C NMR见表1。

3.螺翠碱乙（5）和螺翠碱丙（6）的鉴定

螺翠碱乙（bulleyanitine B）和螺翠碱丙（bulleyanitine C）的混合物为无定形粉末，$[\alpha]_D^{18}+34.9$（C，0.56丙酮）。UV $\lambda_{max}^{EtOH}(\varepsilon)$：311（$5.42\times10^3$）、258($1.2\times10^4$)、226($2.47\times10^4$)。MS(m/z)：572($M^+$-甲基丁二酰亚胺，0.15)、557（$M^+$-甲基丁二酰亚胺-15，0.4)、539($M^+$-113-15-18，0.35)、453($M^+$-$OCC_6H_4NHCOCH(CH_3)CH_2CONH_2$+1，0.9)、438(453-$CH_3$，10)、188(N-苯基取代甲基丁二酰亚胺离子，100)。IR(cm^{-1})：3450—3300(OH和NH)、1710—1650(C=O)、1600、1580、1520、1250、1080、755。^1H NMR(δ)：1.25、1.33(共3H，d，J=6Hz，$CHCH_3$)、3.27、3.34、3.38、3.42（各3H，s，4×OCH_3)、3.65(1H，t，J=4.5Hz，C_{14}—βH)、3.93，3.96(2H，AB，C_{18}—2H)、6.11和6.14、6.51和6.55（每对1H，b.s，D_2O交换时消失，CO—NH_2)，6.95(1H，b.s，—HN—CO—)，11.0和11.1(共1H，b.s，—HN—CO—)，7.11和7.55（各1H，t，J=7Hz，Ar-2H)，7.96和8.68（各1H，d，J=7Hz，Ar-2H)。^{13}C NMR数据见表1。

4. methyllycaconitine（1）的鉴定

methyllycaconitine为无定形粉末，MS(m/z)：665(M^+-17，2)、652(M^+-30，13)、

651(M^+-31, 1)、372(100)、216(15)、188(40)。IR(cm^{-1})：3450、1715、1710、1600、1580、1510、1260、1085、760。^1H NMR(δ)：1.18(3H, t, J＝6.5Hz, N—CH_2—CH_3)，1.45(3H, d, J＝6.5 Hz, CH—CH_3)，3.32、3.35、3.35、3.42（各3H, s, 4×OCH_3)，3.64(1H, t, J＝4.5Hz, C_{14}—βH)，3.93、4.03(2H, AB, C_{18}—2H)，4.15(1H, b.s, J≈1Hz, C_6—αH)，7.27、7.98(各1H, d, J＝7Hz, Ar-2H)，7.52、7.67（各1H, t, J＝7Hz, Ar-2H)，与文献[9]报道的数据完全一致；在TLC上，与标准样品Rf值相同。

5. ajacine（2）的鉴定

ajacine为无定形粉末。MS(m/z)：628(M^+, 5)、613(M^+-15, 8)、597(M^+-31, 100)、162(10)、119(10)。IR(cm^{-1})：3450、1690、1680、1600、1580、1525、1260、1085、755。^1H NMR(δ)：1.12(3H, t, J＝6.5Hz, N—CH_2—CH_3)，2.24(3H, s, $COCH_3$)，3.29、3.36、3.38、3.42(各3H, s, 4×OCH_3)，3.63(1H, t, J＝4.5Hz, C_{14}—βH)，3.89、3.94(2H, AB, C_{18}—2H)，7.11、7.59（各1H, t, J＝7Hz, Ar-2H)，7.90、8.59（各1H, d, J＝7Hz, Ar-2H)，10.51(1H, b.s, HN—CO)。与文献[10]报道的完全一致。其皂化（2％ KOH甲醇中回流4小时）后的生物碱产物在TLC上与标准lycoctonine样品的Rf值相同。

6. delsemine（3）的鉴定

delsemine为无定形粉末。MS(m/z)：668(M^+-31, 10)、555(M^+-144, 5)、436(M^+-263, 10)、420(M^+-279, 15)、188(65)。IR(cm^{-1})：3450—3300（OH和NH)、1710—1650（C＝O)、1600、1580、1520、1250、1085、755。^1H NMR（δ)：1.10(3H, t, J＝6.5Hz, N—CH_2—CH_3)，1.36(3H, d, J＝6Hz, —CH—CH_3)，3.28、3.35、3.39、3.42（各3H, s, 4×OCH_3)，3.62(1H, t, J＝4.5Hz, C_{14}—βH)，3.93和3.98(2H, AB, C_{18}-2H)，4.20(1H, b.s, C_6-αH)，5.50、5.92（各1H, b.s, -$CONH_2$)，7.12、7.56（各1H, t, J＝7Hz, Ar-2H)，8.0、8.70（各1H, d, J＝7Hz, Ar-2H)，11.0(1H, b.s, —NH—CO)。与文献[3]报道的delsemine (6A)完全一致，Rf值与标准样品相同。

7. 螺翠碱乙和螺翠碱丙的混合物的皂化及螺翠宁（7）的鉴定

螺翠碱乙和螺翠碱丙的混合物40mg，加4％KOH甲醇溶液10ml，在温室下放置24小时，然后加15ml水，减压蒸去甲醇，水溶液用氯仿萃取三次（每次10ml），合并氯仿溶液并用无水硫酸钠干燥，回收氯仿，得到一中性固体化合物，为螺翠宁。水溶液部分用稀盐酸酸化到pH 4－5，然后用乙醚萃取，从乙醚溶液中得到一有机酸固体（5 mg)。

螺翠宁为无定形粉末。MS(m/z)：453(M^+, 18)、438(M^+-15, 100)、423(M^+-30, 18)、422(M^+-31, 5)、406(M^+-30-17, 17)、392(M^+-30-31, 24)，388(M^+-31-17-17, 24)375(M^+-30-31-17, 7)。IR(cm^{-1})：3450和3300（OH和HN)、1650(—HN—CO)。^1H NMR(δ)：3.25、3.34、3.42、3.45（各3H, s, 4×OCH_3)，3.65(1H, t, J＝4.5Hz, C_{14}—βH)，4.0(1H, s, C_6—αH)，4.14和4.17(2H, AB, C_{18}—2H)，6.53(1H, b.s, —HN—CO—)。^{13}C NMR见表1。

表1 螺翠碱甲、乙和丙的^{13}C NMR化学位移

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of Bulleyanitine A, B and C

C	Bulleya-nitine A	Bulleya-nitine B	Bulleya-nitine C	Bulleya-nine	Anhuidel-phinine	Delsemine
C—1	84.2(d)	83.7(d)	83.7(d)	84.1(d)	84.5(d)	83.9(d)
C—2	20.9(t)	25.6(t)	25.6(t)	25.4(t)	21.8(t)	26.1(t)
C—3	25.0(t)	29.2(t)	29.2(t)	29.1(t)	25.4(t)	32.2(t)
C—4	43.4(s)	47.1(s)	47.1(s)	47.3(s)	44.1(s)	37.6(s)
C—5	43.1(d)	43.0(d)	43.0(d)	43.1(d)	43.3(d)	43.3(d)
C—6	91.5(d)	91.8(d)	91.8(d)	91.5(d)	92.0(d)	91.0(d)
C—7	86.7(s)	85.1(s)	85.1(s)	85.6(s)	86.7(s)	88.6(s)
C—8	77.4(s)	76.3(s)	76.3(s)	76.3(s)	77.3(s)	77.6(s)
C—9	50.6(d)	50.3(d)	50.3(d)	51.7(d)	50.4(d)	50.7(d)
C—10	38.2(d)	37.6(d)	37.6(d)	37.5(d)	38.6(d)	38.1(d)
C—11	46.8(s)	49.1(s)	49.1(s)	49.1(s)	47.5(s)	49.1(s)
C—12	30.5(t)	28.4(t)	28.4(t)	28.5(t)	30.4(t)	28.8(t)
C—13	45.9(d)	44.9(d)	44.9(d)	44.9(d)	47.1(d)	46.2(d)
C—14	82.4(d)	81.9(d)	81.9(d)	82.0(d)	82.6(d)	83.9(d)
C—15	33.3(t)	33.4(t)	33.4(t)	33.2(t)	33.7(t)	33.9(t)
C—16	81.4(d)	81.8(d)	81.8(d)	82.0(d)	81.8(d)	82.6(d)
C—17	64.6(d)	59.2(d)	59.2(d)	59.2(d)	65.0(d)	64.5(d)
C—18	67.3(t)	67.0(t)	67.0(t)	67.0(t)	67.2(t)	69.9(t)
C—19	163.9(d)	172.8(s)	172.8(s)	176.4(s)	163.8(d)	52.5(t)
N-CH_2						50.9(t)
CH_3						14.0(q)
C—1′	56.4(q)	55.8(q)	55.8(q)	55.7(q)	55.3(q)	55.7(q)
C—6′	57.9(q)	57.6(q)	57.6(q)	57.9(q)	57.7(q)	57.8(q)
C—14′	58.8(q)	58.9(q)	58.9(q)	58.8(q)	58.3(q)	58.2(q)
C—16′	56.4(q)	56.4(q)	56.4(q)	56.4(q)	56.1(q)	56.3(q)
C=O	167.8(s)	167.7(s)	167.7(s)		164.1(s)	168.0(s)
1	114.6(s)	115.1(s)	115.1(s)		127.4(s)	114.9, 115.1(s)
2	141.6(s)	141.4(s)	141.7(s)		133.3(s)	141.5, 141.8(s)
3	120.9(d)	121.0(d)	121.0(d)		129.1(d)	120.7(d)
4	135.2(d)	134.6(d)	134.6(d)		133.3(d)	134.8(d)
5	122.9(d)	122.7(d)	122.7(d)		130.8(d)	122.7(d)
6	130.4(d)	130.3(d)	130.3(d)		130.1(d)	130.3(d)
HN-C=O		173.9(s)				173.7(s)
CH-CH_3		39.4(d), 18.0(q)				39.4(d), 18.1(q)
CH_2		39.2(t)				39.2(t)
H_2N-C=O		174.8(s)				174.7(s)
HN-C=O	170.7(s)		170.9(s)			170.6(s)
CH_2	42.0(t)		42.0(t)			42.0(t)
CH-CH_3	36.6(d), 17.9(q)		36.6(d), 17.8(q)			36.5(d), 17.8(q)
H_2N-C=O	178.0(s)		178.1(s)			177.9(s)
1 (methylsuccinimide)					179.1(s)	
2					37.1(d)	
3					35.3(t)	
4					175.1(s)	
5					16.4(q)	

致谢 本所潘复根同志采集样品，闵天禄同志鉴定标本，本所植化室仪器组作各种图谱。

参 考 文 献

1 中国科学院中国植物志编辑委员会，中国植物志，第二十七卷．科学出版社，1979:414

2 Hart N K, Johns S R, Lamberton J A et al. *Aust J Chem* 1976; **29**:1319—1327

3 Pelletier S W, Harraz F M, Chen Siying et al. *Heterocycles* 1986; **24**(7):1853—1865

4 杨崇仁，郝小江，周俊．云南植物研究 1979; 1(2):41—42

5 金继曙，种明才．中草药 1986; 17(2):1—3

6 Pelletier S W. Mody N V, Sawhney R S et al. *Tetrahedron Letters* 1977; **32**:2735—2736

7 Pelletier S W. Chemistry of the Alkaloids, Van Nostrand Rainhold Company, 1970:550

8 Yunusov M S, Rashkes Y V, Telnov V A et al. *Khim Prir Soedin* 1969; **5**:515

9 Pelletier S W, Dailey O D, Mody N V *J Org Chem* 1981; **46**:3284—3293

10 Pelletier S W. *J Nat Prod* 1979; **42**:619

THREE NEW DITERPENOID ALKALOIDS OF DELPHINIUM BULLEYANUM

Wei Xiaoyi, Chen Siying, Wei Biyu, Zhou Jun

(*Phytochemistry Laboratory, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Three new diterpenoid alkaloids, named bulleyanitine A, bulleyanitine B and bulleyanitine C were obtained from the roots of *Delphinium bulleyanum* Forrest ex Diels. On the basis of the spectroscopic and chemical evidences, their structures were established as (4), (5) and (6). Three known alkaloids, methyllycaconitine (1), ajacine (2) and delsemine (3), were also isolated and identified.

Bulleyanitine A(4), $C_{35}H_{47}N_3O_{10}$, amorphous, $[\alpha]_D^{18}$ +57.2 (C, 0.37 acetone), MS(m/z): 669(0.1), 652(4), 638(3), 556(30), 437(20), 406(100), 188 (15). IR(cm^{-1}): 3450—3300(OH and NH), 1715—1650(C=O). ^1H NMR (δ): 1.25(3H, d, J=6Hz, $CHCH_3$), 3.18, 3.42(each 3H, s, 2×OCH_3), 3.36(6H, s, 2×OCH_3), 3.68(1H, t, J=4.5Hz, C_{14}—βH), 3.83, 3.90 (2H, AB, C_{18}—2H), 5.56 and 6.18(each 1H, b.s, $CONH_2$), 7.21 and 7.58(each 1H, t, J=7Hz, Ar-2H), 8.0, 8.67(each 1H, d, J=7Hz, Ar-2H), 7.54(1H, b.s, HC=N), 11.0(1H, b.s, CO—NH). ^{13}C NMR data see table 1.

The mixture of a pair of regioisomers bulleyanitine B(5) and bulleyanitine C (6), $C_{35}H_{47}N_3O_{11}$, $[\alpha]_D^{18}$ +34.9(C, 0.56 acetone). MS(m/z): 572(0.15), 557 (0.4), 539(0.35), 453(0.9), 438(10), 188(100). IR(cm^{-1}): 3450—3300(OH, NH), 1715—1650(C=O). ^1H NMR (δ): 1.25 and 1.33 (total 3H, d, J=6Hz, $CHCH_3$), 3.27, 3.34, 3.38, 3.42(each 3H, s, 4×OCH_3), 3.65 (1H, t, J=

4.5Hz, C_{14}—βH), 3.93, 3.96(2H, AB, C_{18}—2H), 6.11 and 6.14, 6.51 and 6.55 (each pair 1H, b.s, CON**H**$_2$), 6.95(1H, b.s, CON**H**), 7.11, 7.55(each 1H, t, J =7Hz, Ar-2H), 7.96, 8.68 (each 1H, d, J =7Hz, Ar-2H), 11.0 and 11.1 (total 1H, b.s, CON**H**). ^{13}C NMR data see table 1. Bulleyanitine B and bulleyanitine C were the first naturally occuring N-deethyl-oxobases in C_{19}-diterpenoid alkaloids.

Bulleyanine(7)(N-deethyl-oxolycoctonine), one amino-alcohol given by mild alkaline hydrolysis of the mixture of bulleyanitine B and bulleyanitine C, $C_{23}H_{35}NO_8$, MS(m/z): 453(18), 438 (100), 432 (18), 422(5), 406(17), 392 (24), 388 (24), 375(7). IR(cm^{-1}): 3450—3300(OH, NH), 1650(HN—CO). ^{1}H NMR(δ): 3.25, 3.34, 3.42 and 3.45 (each 3H, s, 4 ×OC**H**$_3$), 3.65 (1H, t, J =4.5Hz, C_{14}—βH), 4.0 (1H, s, C_6—αH), 4.14, 4.17 (2H, AB, C_{18}—2H), 6.53 (1H, b.s, CON**H**). ^{13}C NMR data see table 1.

Key words *Delphinium*; *D. bulleyanum*; Diterpenoid alkaloids; Bulleyanitine A; Bulleyanitine B; Bulleyanitine C